

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2003-508363

(P2003-508363A)

(43) 公表日 平成15年3月4日(2003.3.4)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 7 C 51/12		C 0 7 C 51/12	4 H 0 0 6
53/08		53/08	4 H 0 3 9
// C 0 7 B 61/00	3 0 0	C 0 7 B 61/00	3 0 0

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 26 頁)

(21) 出願番号 特願2001-519640(P2001-519640)
(86) (22) 出願日 平成12年8月7日(2000.8.7)
(85) 翻訳文提出日 平成14年2月28日(2002.2.28)
(86) 国際出願番号 P C T / U S 0 0 / 2 1 5 6 2
(87) 国際公開番号 W O 0 1 / 0 1 6 0 7 0
(87) 国際公開日 平成13年3月8日(2001.3.8)
(31) 優先権主張番号 0 9 / 3 8 6 , 7 0 8
(32) 優先日 平成11年8月31日(1999.8.31)
(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 セラニーズ・インターナショナル・コーポ
レーション
アメリカ合衆国テキサス州75234, ダラス,
ウエスト・エルピージェイ・フリーウェイ
1601
(72) 発明者 スケイテス, マーク・オー
アメリカ合衆国テキサス州77546, フレン
ズウッド, ブルーベリー・レイン 1304
(72) 発明者 サンティラン, ヴァレリー
アメリカ合衆国テキサス州77546, フレン
ズウッド, メドウ・トレイル・コート
309
(74) 代理人 弁理士 社本 一夫 (外5名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改良された不純物特性をもつメタノールカルボニル化法のためのロジウム/無機ヨウ化物触媒系

(57) 【要約】

本発明方法は、先行技術によるメタノールカルボニル化法の改良を提供する。これによりカルボニル不純物の生成が実質的に減少する。全反応圧約15～約40気圧において水素分圧を約0.1～4 psiaに維持することにより、メタノールカルボニル化反応におけるカルボニル不純物、特にアセトアルデヒド、クロトンアルデヒドおよび2-エチルクロトンアルデヒドの生成が減少することを見いだした。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 触媒として有効な量のロジウムを含有する反応媒体を収容するカルボニル化反応器内でメタノールと一酸化炭素供給材料を反応させることによる酢酸の製造方法であって、不純物を少なくするために

反応の進行に際し、反応媒体中に少なくとも約0.1重量%の有限濃度から14重量%未満までの水を、(a) 触媒安定剤および補助促進剤として有効な約2～約20重量%のヨウ化物イオン濃度を維持する量の、反応温度で反応媒体に可溶性の塩；(b) 約1～20重量%のヨウ化メチル；(c) 約0.5～30重量%の酢酸メチル；(d) 全反応圧15～40気圧を含む反応条件で約0.1～4 p s i a の分圧の水素；(e) 反応混合物中の金属ロジウムの重量基準で少なくとも500重量p p mの濃度のロジウム；ならびに(f) 酢酸；と共に維持することにより触媒安定性およびシステム生産性を維持することにより改良された方法。

【請求項2】 水素を約1～4 p s i a の分圧に維持する、請求項1に記載の方法。

【請求項3】 水素を約1.5～3.5 p s i a の分圧に維持する、請求項1に記載の方法。

【請求項4】 反応媒体のガス成分を換気またはパージすることにより水素分圧を維持する、請求項1に記載の方法。

【請求項5】 カルボニル化反応器に供給する一酸化炭素中の水素濃度が0～約0.5モル%である、請求項1に記載の方法。

【請求項6】 カルボニル化反応器に供給する一酸化炭素中の水素濃度が約0.001～約0.3モル%である、請求項5に記載の方法。

【請求項7】 カルボニル化反応器に供給する一酸化炭素中の水素濃度が約0.005～約0.0250モル%である、請求項6に記載の方法。

【請求項8】 反応媒体中のロジウム濃度をロジウム約500～5000重量p p mに維持する、請求項1に記載の方法。

【請求項9】 反応媒体中のロジウム濃度をロジウム約600～約2000重量p p mに維持する、請求項8に記載の方法。

【請求項10】 反応媒体中のロジウム濃度を約750～約1500重量ppmに維持する、請求項9に記載の方法。

【請求項11】 塩が、第四級アンモニウム塩、ホスホニウム、ならびにIA族およびIIA族の金属の塩よりなる群から選択される、請求項1に記載の方法。

【請求項12】 塩がヨウ化リチウムまたは酢酸リチウムを含む、請求項11に記載の方法。

【請求項13】 塩が、第四級ヨウ化アンモニウムもしくは第四級酢酸アンモニウム塩、またはヨウ化ホスホニウムもしくは酢酸ホスホニウム塩を含む、請求項11に記載の方法。

【請求項14】 塩がヨウ化ナトリウムまたは酢酸ナトリウム塩を含む、請求項11に記載の方法。

【請求項15】 塩がヨウ化カリウムまたは酢酸カリウム塩を含む、請求項11に記載の方法。

【請求項16】 反応器中の水の濃度を約1～約10重量%に維持する、請求項1に記載の方法。

【請求項17】 水素の分圧を約1～約4psiaに維持する、請求項16に記載の方法。

【請求項18】 水素の分圧を約1.5～3.5psiaに維持する、請求項17に記載の方法。

【請求項19】 触媒として有効な量のロジウムを含有する反応媒体を収容するカルボニル化反応器内でメタノールと一酸化炭素を反応させることによる酢酸の製造方法であって、

反応の進行に際し、反応媒体中に約1～約10重量%の水を、(a) 触媒安定剤および補助促進剤として有効な約2～約20重量%のヨウ化物イオン濃度を維持しうる量の、反応温度で反応媒体に可溶性の塩；(c) 約0.5～30重量%の酢酸メチル；(d) 全反応圧15～40気圧を含む反応条件で約0.1～4psiaの分圧の水素；(e) 反応混合物中の金属ロジウムの重量基準で少なくとも約500重量ppmの濃度のロジウム；ならびに(f) 酢酸；と共に維持する

ことにより触媒安定性およびシステム生産性を維持することにより改良された方法。

【請求項 20】 ロジウム濃度を金属ロジウムの重量基準で約 750～1500 ppm に維持する、請求項 19 に記載の方法。

【請求項 21】 触媒として有効な量のロジウム触媒を含有する反応媒体を収容するカルボニル化反応器内でメタノールと一酸化炭素を反応させることによる酢酸の製造方法であって、不純物を少なくするために

反応の進行に際し、反応媒体中に少なくとも約 0.1 重量%の有限濃度から 14 重量%未満までの水を、(a) 触媒安定剤および補助促進剤として有効な約 2～約 20 重量%のヨウ化物イオン濃度を維持しうる量の、反応温度で反応媒体に可溶性の塩；(b) 約 1～20 重量%のヨウ化メチル；(c) 約 0.5～30 重量%の酢酸メチル；(d) 全反応圧 15～40 気圧を含む反応条件で約 0.1～4 psia の分圧の水素；ならびに (e) 酢酸；と共に維持することにより触媒安定性およびシステム生産性を維持することにより改良された方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

発明の背景

発明の分野

本発明は、メタノールをカルボニル化して酢酸を製造する方法の改良に関する。より詳細には本発明の改良方法は、反応器内に比較的低い水素分圧を用いて反応を実施することによりカルボニル化反応におけるカルボニル不純物の形成を少なくする。

【0002】

関連技術

酢酸合成のために現在用いられている方法のうち商業的に最も有用なものは、USP 3, 769, 329 (1973年10月30日、Paulikらに交付) に教示される、一酸化炭素によるメタノールの接触カルボニル化である。カルボニル化触媒はロジウムを含み、これがハロゲンを含む触媒促進剤 (たとえばヨウ化メチル) と共に液状反応媒体に溶解または他の形で分散しているか、あるいは不活性固体に支持されている。この反応は一般に、液状反応媒体に溶解した触媒を用い、これに一酸化炭素ガスを連続的に吹き込みながら実施される。Paulikらは反応速度に有益な効果を与えるために水を反応混合物に添加してもよいと開示し、一般に約14～15重量%の水濃度が用いられている。これはいわゆる”ハイウォーター(high water)”カルボニル化法である。

【0003】

”ハイウォーター”カルボニル化法の別法は、USP 5, 001, 259; 5, 026, 908および5, 144, 068に記載の”ローウォーター(low water)”カルボニル化法である。”ローウォーター”カルボニル化法では、14重量%未満、さらには10重量%未満の水濃度を使用できる。低い水濃度の使用により、目的とするカルボン酸をその氷酢酸形にする下流処理が簡単になる。

【0004】

”ローウォーター”カルボニル化法に対してなされた改良のひとつがUSP 4, 994, 608に開示されている。これは、ロジウム触媒を用い、カルボニル

化反応器内に4～150 p s i aの水素分圧を維持するカルボニル化法を開示している。水素の存在はロジウムを活性ロジウム（I）形に維持することによりカルボニル化速度を高める効果をもつと開示されている。USP 4, 994, 608には、比較的低いロジウム濃度においてではあるが、メタノールのカルボニル化法を比較的低いレベルの水素分圧で操作できると記載されている。USP 4, 994, 608の図1、および表II、14欄8～32行参照。

【0005】

しかし、カルボニル化反応に水素が存在すると実際にカルボニル化速度は増大するが、望ましくない副生物、たとえばクロトンアルデヒド、2-エチルクロトンアルデヒド、酢酸ブチルおよびヨウ化ヘキシルの形成速度も増大することが本発明において見いだされた。水素はメタノールカルボニル化に用いる一酸化炭素供給材料中における不純物である可能性がしばしばあるので、水素分圧は副生物の形成速度を制限するように維持しなければならない。したがって本発明の目的は、副生物の形成速度を制限するレベルに水素分圧を維持した”ローウォーター”カルボニル化法を提供することである。

【0006】

Watsonによる報文”酢酸製造のためのCativa（商標）法”、Chem. Ind. (Dekker) (1998) 75 Catalysis of Organic Reactions, pp. 369-380においては、ロジウム触媒系の増加によりロジウム-アシル種の継続レベル(standing level)が増大し、これにより遊離アセトアルデヒドがより高速で形成されると仮定している。アセトアルデヒド形成速度が増大すると、過マンガン酸塩還元性化合物の生成が増加する可能性がある。

【0007】

メタノールカルボニル化プロセスにおいて、クロトンアルデヒド、2-エチルクロトンアルデヒドその他の過マンガン酸塩還元性化合物を生成する正確な化学経路は十分には理解されていない。メタノールカルボニル化プロセスにおけるクロトンアルデヒドおよび2-エチルクロトンアルデヒド不純物形成について有力な仮説のひとつは、それらがアセトアルデヒドから出発するアルドール縮合および交差アルドール縮合により生成するというものである。アセトアルデヒドを除

くために多くの努力がなされている。

【0008】

アセトアルデヒドおよびカルボニル不純物を除くために用いられる一般的方法には、酢酸を酸化剤、オゾン、水、メタノール、アミンなどで処理することが含まれる。さらに、これらの方法をそれぞれ酢酸の蒸留と組み合わせてもよく、組み合わせなくてもよい。最も一般的な精製処理は、生成物酢酸の一連の蒸留を伴う。カルボニル化合物と反応してオキシムを形成するアミン化合物、たとえばヒドロキシルアミンで有機流を処理し、次いで蒸留して精製有機生成物をオキシム反応生成物から分離することにより、有機流からカルボニル不純物を除去することも知られている。しかし、生成物酢酸を処理する方法はプロセスに経費を付加する。

【0009】

USP 5, 625, 095 (Miuraら) およびPCT/US 97/18711、WO 98/17619には、ロジウム触媒-酢酸製造プロセスからアセトアルデヒドその他の不純物を除くための各種方法が開示されている。一般にこれらの方法は、望ましくない不純物をプロセス流から抽出して系内のアセトアルデヒド濃度を低下させることを伴う。

【0010】

これらの方法は、メタノールのカルボニル化により製造した生成物酢酸中のカルボニル不純物濃度制御において、ある程度の成功を達成した。それにもかかわらず、これらの先行技術による除去方法を用いても、アセトアルデヒドおよびアセトアルデヒド由来のカルボニル不純物、特にクロトンアルデヒドおよび2-エチルクロトンアルデヒドは、メタノールのカルボニル化により製造した生成物酢酸において依然として問題である。したがって、メタノールのカルボニル化により製造した生成物酢酸中のカルボニル不純物を制御する方法、特に生成物酢酸中の不純物を増加させることなく、または処理工程を追加することなく、経済的に実施できる方法がなお望まれている。水素濃度の低下により純度特性(profile)が改良されることを見いだした。

【0011】

発明の概要

本発明においては、触媒として有効な量のロジウムを含有する反応媒体を収容するカルボニル化反応器内でメタノールと一酸化炭素供給材料を反応させることによる酢酸の製造方法であって、反応の進行に際し、反応媒体中に少なくとも有限濃度(finite concentration) (約0.1重量%) から14重量%未満までの水を、(a) 触媒安定剤および補助促進剤として有効な約2～約20重量%のヨウ化物イオン濃度を維持しうる量の、反応温度で反応媒体に可溶性の塩；(b) 約1～20重量%のヨウ化メチル；(c) 約0.5～30重量%の酢酸メチル；(d) 全反応圧(絶対) 15～40気圧を含む反応条件で約0.1～4 p s i a の分圧の水素；(e) 反応混合物中の金属ロジウムの重量基準で少なくとも500重量p p mの濃度のロジウム；ならびに(f) 酢酸；と共に維持することにより触媒安定性およびシステム生産性を維持することを含む改良方法が提供される。一般に水素分圧を約1～4 p s i a、場合により約1.5～3.5 p s i aに維持する。

【0012】

この改良は、反応媒体のガス成分を換気またはパージすることにより水素分圧を維持して実現できる。本発明は、カルボニル化反応器に供給する一酸化炭素に対する水素の比率を0～約0.5モル%にして実施することもできるが、カルボニル化反応器に供給する一酸化炭素中の水素濃度が約0.001～約0.3モル%である方が一般的である。カルボニル化反応器に供給する一酸化炭素中の水素濃度約0.005～約0.0250モル%も採用できる。水素を一酸化炭素供給材料と共に反応器に供給してもよく、あるいは水素をその場で水ガスシフト反応により生成させてもよいことは、当業者に自明であろう。必要な分圧が維持される限り、反応器内に存在する水素源は重要ではない。

【0013】

本発明の改良方法は、反応媒体中のロジウム濃度をロジウム約500～5000重量p p mに維持することにより、有利に実施される。反応媒体中のロジウム濃度は、ロジウム約600～約2000重量p p mがより一般的であり；ロジウム約750～約1500重量p p mがさらに好ましい。

【0014】

触媒安定剤は、反応混合物に可溶性の塩類よりなる群から選択される。具体的な安定剤には、ヨウ化リチウム、酢酸リチウム、およびナトリウム、カリウム、リン、窒素などの塩類が含まれる。完全ではないが、包括的なリストがSmithらのUSP 5, 026, 908にある。これを本明細書に援用する。この触媒系において重要なのはヨウ化物イオンの濃度であって、ヨウ化物と結合しているカチオンでないことは認識されるであろう。さらに、ヨウ化物アニオンが一定モル濃度であれば、カチオンの性質はヨウ化物濃度の影響ほど重要ではない。その塩が目的濃度のヨウ化物を供給するのに十分なほど反応媒体に溶解性であれば、いかなる金属塩、またはいかなる有機カチオンのいかなる塩も使用できる。また、ヨウ化物イオン系安定剤／補助促進剤は、有効量のヨウ化物イオンを反応溶液中に生成するアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の可溶性塩、または第四級アンモニウム塩またはホスホニウム塩の形であってもよい。リチウム、ナトリウムおよびカリウムのヨウ化物または酢酸塩が特に有用である。

【0015】

反応器内の水の濃度を、一般に約0.1～約14重量%に維持し、一方、水素分圧を約1～約4 p s i aに維持し、より好ましくは水素分圧を約1.5～3.5 p s i aに維持する。

【0016】

特に好ましい方法には、触媒として有効な量のロジウムを含有する反応媒体を収容するカルボニル化反応器内でメタノールと一酸化炭素を反応させることによる酢酸の製造方法であって、反応の進行に際し、反応媒体中に約1～約10重量%の水を、(a) 触媒安定剤および補助促進剤として有効な約2～約20重量%のヨウ化物イオン濃度を維持しうる量の、反応温度で反応媒体に可溶性の塩；(b) 約1～20重量%のヨウ化メチル；(c) 約0.5～30重量%の酢酸メチル；(d) 全反応圧15～40気圧を含む反応条件で約0.1～4 p s i aの分圧の水素；(e) 反応混合物中の金属ロジウムの重量基準で少なくとも500重量ppmの濃度のロジウム；ならびに(f) 酢酸；と共に維持することにより触媒安定性およびシステム生産性を維持する方法が含まれる。

【0017】

具体的態様の説明

本発明を以下に例により詳述する。これらは説明のために示されるにすぎない。これらの例は特許請求の範囲に示した本発明の精神および範囲を限定するものではない。

【0018】

酢酸を製造するためのロジウム触媒法が周知であることは認識されている。したがって本発明を、USP 5, 001, 259; 5, 026, 908 および 5, 144, 068 (それらの開示内容を本明細書に援用する) などに記載の先行技術との相異に関して記載する。

【0019】

メタノールをロジウム触媒カルボニル化して酢酸にする反応システムの最適性能を維持するために満たすことが望ましい2つの基準がある。これは、生成物回収中にロジウム触媒が沈殿しない安定な触媒系を維持することのほかに望ましいものである。第1に、カルボニル化反応器自体において、反応器に収容された液状反応媒体の単位体積または単位重量当たり単位時間に形成される酢酸の量により測定して、高い生産性を維持することが望ましい。これを”反応器生産性”または”反応器空間一時間収率”、”STY”とも呼ぶ。

【0020】

第2に、本発明の改良方法は、カルボニル化反応器と生成物回収システムの両方を含む組合わせシステムにおいて最終的に回収される氷酢酸により測定して、最適生産性の維持を考慮する。水が粗製酢酸の望ましくない成分であり、粗製酢酸流中の水が多いほど操作経費および必要な生成物回収—精製システム資本投下が大ききことは、当業者に認識されている。したがって、”反応生産性”のほかに”システム生産性”も考慮すべきであり、”システム生産性”は粗生成物流の残留物から水を排除する程度に依存する。反応生産性が一定であれば、粗製生成物流が乾燥しているほど全システム生産性は高くなるであろう。

【0021】

本発明の目的に関して、用いる触媒はロジウム成分およびハロゲン系促進剤を

含有する。その際、ハロゲンハ素は臭素またはヨウ素である。触媒系は、周知のように好ましくは一般に均質である。本発明の触媒系のロジウム成分は、ロジウムと配位化合物の少なくとも1つの配位子を提供するハロゲン成分との配位化合物の形で存在すると考えられる。ロジウムとハロゲンの配位のほかに、一酸化炭素配位子もロジウムと配位化合物または錯体を形成すると考えられる。

【0022】

本発明の触媒系のロジウム成分は、反応帯域にロジウムを金属ロジウム、ロジウムの塩および酸化物、有機ロジウム化合物、ロジウム配位化合物などの形で導入することにより供給できる。

【0023】

触媒系の促進剤成分ハロゲンは、有機ハロゲン化物を含むハロゲン化合物からなる。たとえば、ハロゲン化アルキル、 α -アリールおよび β -置換アルキルまたは β -置換アリールを使用できる。好ましくは、ハロゲン化物系促進剤はハロゲン化アルキルの形で存在し、その際アルキル基はカルボニル化される供給アルコール類のアルキル基に対応する。たとえばメタノールから酢酸へのカルボニル化に際しては、ハロゲン化物系促進剤はハロゲン化メチル、より好ましくはヨウ化メチルを含むであろう。

【0024】

用いる反応媒体は触媒系と適合性である任意の溶媒を含有することができ、純アルコール類、アルコール供給材料および／または目的カルボン酸および／またはこれら2化合物のエステルの混合物を含む。本発明方法のための好ましい溶媒および反応媒体は、カルボン酸生成物を含む。たとえばメタノールから酢酸へのカルボニル化に際しては、好ましい溶媒は酢酸である。

【0025】

水も反応混合物に添加されるが、比較的低い濃度、すなわち約14重量%未満の濃度においてである。約14重量%より高い濃度の水を用いて得られる反応速度は、約14重量%未満の、0.1重量%という低い濃度の水を用いて得られる反応速度と実質的に等しいか、それより高いことが示された(USP 5,001,259; 5,026,908および5,144,068)。本発明によれば、

目的とする反応速度は、カルボニル化されるアルコールとカルボニル化反応の生成物に対応するエステル、最も好ましくはさらに触媒促進剤として存在するヨウ化物（たとえばヨウ化メチルまたは他の有機ヨウ化物）のほかにヨウ化物イオンを反応媒体に含有させることにより、低い水濃度ですら得られる。たとえば、メタノールから酢酸へのカルボニル化に際しては、エステルは酢酸メチルであり、追加のヨウ化物補助促進剤はヨウ化物塩であって、ヨウ化リチウムが好ましい。

【0026】

低い水濃度下では酢酸メチルおよびヨウ化物イオンはこれらの各成分が比較的高い濃度で存在する場合にのみが速度促進剤として作用し、この促進はこれら両成分が同時に存在する場合の方が高いことが見いだされた（USP 5, 001, 259；5, 026, 908および5, 144, 068に開示）。

【0027】

さらに、酢酸メチル濃度が約2重量%より高い反応媒体中では、反応速度を高めるためにヨウ化物イオンが必要であるだけでなく、ロジウム触媒を安定化するためにもヨウ化物イオンが必要であることが示された。水濃度が高い場合ですら、高濃度の酢酸メチルはロジウム触媒の安定性に有害な作用をもつからである。

【0028】

表 I に、本発明方法に用いる各種反応成分のうちの幾つかの適切な範囲を示す。

【0029】

【表 1】

表 I. 成分の広い範囲および好ましい範囲

	安定化		速度増大	
	広い 重量%	好ましい 重量%	広い 重量%	好ましい 重量%
水	0.1-14	1-10	0.1-14	1-10
無機ヨウ化物 (ヨウ化リチウムとして)	2-20	5-15	2-20	10-20
酢酸メチル	0.5-30	0.5-5	0.5-30	2-5
ヨウ化メチル	1-20	5-16	1-20	5-16
酢酸 ロジウム(ppm)	残量 500-5000	残量 750-1500	残量 500-5000	残量 750-1500

水、ヨウ化物イオン、酢酸メチルおよびヨウ化メチルの量を、広い範囲、および触媒の安定化と反応速度増大の両方を達成するために好ましい範囲または最適な範囲の両方として示す。”好ましい”範囲は、前記のように一次生成物回収システムを含めたシステム全体の最適性能の観点から好ましい範囲である。1例を除いて、推奨濃度が安定化と速度促進の両方について同じであることが分かるであろう。この例外は、酢酸メチルについての”好ましい”範囲が触媒安定化のためには0.5～5重量%であるのに対し、最適な速度促進のためには2～5重量%である。これはおおまかにはもちろん、いずれの場合も0.5～5重量%が満足すべきものであるが、そのプラント操作状況において最大にしたいのが触媒安定化または最大速度増大のいずれであるかに応じて、最大速度促進を得たい場合には望ましい酢酸メチルの下限がわずかに高いことを意味する。さらに、水素が減少すると触媒活性の損失が生じる可能性があるので、カルボニル化反応器内の水素分圧が低下するのに伴って、システムに添加するロジウムの量を増加させることができる。

【0030】

反応媒体にとって重要な本発明の主題は、有限濃度の水素の添加である。USP 4,994,608に示されるように、水含量が約14重量%未満のカルボニル化プロセスでは、反応器内の水素は単なる不活性ガスではなく、カルボン酸製造の反応速度を実際に改良する。しかしカルボニル化反応器内の水素分圧が高い

とクロトンアルデヒド、2-エチルクロトンアルデヒド、酢酸ブチルおよびヨウ化ヘキシルなどの副生物の形成も望ましいレベルを超えることが今回見いだされた。目的カルボン酸の形成についてに改良されたカルボニル化反応速度を達成し、かつ副生物の形成速度を制限するために、カルボニル化反応器は150～250℃および全反応圧15～40気圧の反応器条件で分圧約0.1～4 psiaの水素を含有すべきである。好ましくは、水素分圧は約1～4 psia、より好ましくは約1.5～3.5 psiaである。本明細書に示す圧力はすべて絶対圧を表す。

【0031】

カルボニル化反応器内の水素供給源の1つは、反応媒体中での反応、たとえば水-ガスシフト反応による水素産生からである。カルボニル化反応器に必要な水素を供給するために、水素を一酸化炭素供給材料に添加してもよい。一酸化炭素供給材料に水素を意図的に、適切には供給材料の水素濃度約0～0.3モル%、好ましくは約0～0.0250モル%で添加してもよい。ただし、一般に大部分の一酸化炭素供給材料は不純物として水素を約0.001～約0.5モル%の量で含有する。そのような場合、水素が一酸化炭素供給材料中の不純物であれば、水素を一酸化炭素供給材料に添加する必要はない。必要な分圧が維持される限り、反応器内に存在する水素の供給源は重要ではない。

【0032】

反応器の換気またはパージを適切に制御することにより水素分圧を制御および操作できることは認識されるであろう。供給材料の水素含量がきわめて低く、大部分の水素がその場で産生される場合、換気またはパージすべき水素の量は少ないが、他の場合には水素分圧を目的範囲内に維持するために水素を除去することが望ましい。

【0033】

カルボニル化反応の化学に対する従来の改良、特に反応中に維持する水濃度の低下に成功したことについて、本発明者らは水濃度の低下に伴ってカルボニル不純物、すなわちアセトアルデヒドおよびアセトアルデヒド由来のカルボニル不純物、特にクロトンアルデヒドおよび2-エチルクロトンアルデヒドが著しく増加

することを見いだした。カルボニル化反応においてアセトアルデヒド、クロトンアルデヒドおよび2-エチルクロトンアルデヒドを形成する化学反応経路は正確には認識されていないが、これらの不純物の形成は種々の面をもつ問題であることを知った。実際には、他の要因もそれらの生成に影響を与えると思われる。

【0034】

それにもかかわらず本発明者らは、特に低い水含量において、水素分圧を従来有益と認識されていたレベル以下に維持することにより、アセトアルデヒドおよびその誘導体、特にクロトンアルデヒドおよび2-エチルクロトンアルデヒドの生成が著しく減少することを見いだした。これまで先行技術においては水素分圧を約4 p s i a以上の反応器内濃度に維持していた。きわめて意外なことに、本発明者らは、カルボニル化反応中の水素分圧を約4 p s i a以下に維持することにより、クロトンアルデヒドおよび2-エチルクロトンアルデヒドの生成が実質的に減少することを見いだした。

【0035】

本発明によればカルボニル化反応は、ロジウム、ハロゲン含有促進剤成分、アルキルエステル、および追加の可溶性ヨウ化物塩系促進剤を含有する液状反応媒体に吹き込まれるガス状一酸化炭素と、液相メタノールを、カルボニル化生成物の形成に適した温度および圧力条件で密に接触させることにより実施できる。たとえば供給材料がメタノールである場合、ハロゲン含有促進剤成分はヨウ化メチルを含み、アルキルエステルは酢酸メチルを含み、ヨウ化物塩を用いる場合にはヨウ化物イオンは有用な多数の可溶性塩類のいずれかを含むであろう。ヨウ化物系安定剤を用いる場合、重要なのはこの触媒系のヨウ化物イオン濃度であって、ヨウ化物に付随するカチオンではないこと、またヨウ化物のモル濃度が一定であればカチオンの性質はヨウ化物濃度の作用ほど重要ではないことが認識されるであろう。塩が目的レベルのヨウ化物を供給するのに十分なほど反応媒体に可溶性である限り、いかなる金属塩、またはいかなる有機カチオンのいかなる塩も使用できる。塩は有機カチオンの第四級塩または無機カチオンの塩であってよく、好ましくは、” Handbook of Chemistry and Physics”, CRC Press発行, オハイオ州クリーブランド, 1975-76 (56版) に示された周期表のI a族およびI I a

族金属よりなる群のメンバーのヨウ化物塩である。特にアルカリ金属ヨウ化物が有用であり、ヨウ化リチウムが最も好ましい。

【0036】

反応温度は約150～250℃であり、約180～220℃の温度範囲が好ましい範囲である。反応器内の一酸化炭素分圧は広範に変更できるが、一般に約2～30気圧、好ましくは約4～15気圧である。副生物の分圧および含有される液体の蒸気圧のため、全反応圧は約15～40気圧となるであろう。

【0037】

本発明の改良方法を採用するのに用いる反応システムは、(a) 液相均質カルボニル化反応器；(b) いわゆる”フラッシャー(flasher)”；および(c) ”ヨウ化メチルー酢酸スプリッターカラム”；である。カルボニル化反応器は一般に攪拌式オートクレーブであり、内部の反応液含量は自動的に一定レベルに維持される。この反応器に新鮮なメタノール、反応媒体中に少なくとも有限濃度の水を維持するのに十分な水、フラッシャー底部から再循環する触媒溶液、ならびにヨウ化メチルー酢酸スプリッターカラムのオーバーヘッドから再循環するヨウ化メチルおよび酢酸メチルを連続的に導入する。粗製酢酸を回収し、反応器触媒溶液へヨウ化メチルおよび酢酸メチルを再循環する手段を備えている限り、他の蒸留システムも使用できる。好ましいプロセスにおいては、内容物の攪拌に用いる攪拌機の直下において、反応器に一酸化炭素／水素混合供給材料を連続的に導入する。もちろん、この混合ガス供給材料はこの方法で反応液全体に十分に分散する。ガス状副生物の蓄積を防止し、かつ一定の全反応器圧において設定した一酸化炭素分圧を維持するために、ガス状パージ流を反応器から排気する。ガスの換気を制御することにより、反応器内の水素分圧を制御することもできる。反応器温度を自動的に制御し、目的とする全反応器圧の維持に十分な一酸化炭素／水素供給材料を導入する。

【0038】

反応器内に一定レベルを維持するのに十分な速度で液体生成物をカルボニル化反応器から取り出し、フラッシャーの上部と底部の中間点に導入する。フラッシャーにおいて、触媒溶液を底部流（主に酢酸であり、ロジウムおよびヨウ化物塩

ならびにより少量の酢酸メチル、ヨウ化メチルおよび水を含む)として取り出す。一方、フラッシャーのオーバーヘッドは大部分が生成物酢酸であり、ヨウ化メチル、酢酸メチルおよび水を共に含む。一部の一酸化炭素および水素が、メタン、水素および二酸化炭素などの副生物と共にフラッシャー上部から排出される。

【0039】

ヨウ化メチルー酢酸スプリッターカラムの底部から取り出される生成物酢酸(底部付近の側流として取り出すこともできる)を、次いで所望により当技術分野で周知の方法により最終精製する。これは本発明の範囲に含まれない。主にヨウ化メチルおよび酢酸メチルを含む、ヨウ化メチルー酢酸スプリッターからのオーバーヘッドをカルボニル化反応器へ再循環する。

【0040】

一次反応制御方法は、反応器の液体含量、ならびに反応器排気中のガスの一酸化炭素および水素含量を連続分析し、これらの分析に基づいて、特定した反応媒体組成を維持するように一酸化炭素、水素、水、メタノールおよびヨウ化メチルの流れを制御することを含む。さらに、カルボニル化反応器へのメタノールの添加は、反応器のメタノール含量分析ではなくむしろ酢酸メチル含量に基づくことを説明すべきである。大部分のメタノールは、カルボニル化反応器に進入するとほぼ瞬時に酢酸メチルに変換される。

【0041】

前記の連続法において、触媒系を維持しながら目的温度および圧力の触媒系を含有する反応帯域へ反応体を連続供給する。前記のように触媒系、未反応の供給材料、平衡成分および目的生成物を含む溶液の一部を取り出すことにより、生成物を連続的に取り出す。次いで目的生成物をこの溶液から分離し、未反応の供給材料および平衡成分をも含む触媒含有溶液を再循環することができる。

【0042】

本発明の好ましい態様を説明するために以下の実施例を示す。以下の実施例に開示される技術は本発明の実施に際して良好な機能を得るために本発明者らが見いだしたものであり、したがって本発明の好ましい態様とみなすことができる。

しかし、本発明の開示を考慮して特定の開示態様を多様に変更しても本発明の精神および範囲から逸脱することなく同様な結果が得られることは当業者に自明である。

【0043】

実施例1～4

1. 5リットルの反応容積で操作する4リットルの反応器を備えた前記の連続パイロットプラントを用いて、メタノールのカルボニル化に際して水素分圧 (H_2PP) が副生物の形成に与える影響を調べた。操作条件および結果を下記の表IIに示す。”カラム残留不純物”は粗製酢酸生成物中の不純物を表し、” H_2PP ”は反応器内の水素分圧 (ポンド/ in^2 、絶対) を表す。

【0044】

【表2】

表II. 水素分圧データ

実施例	1	2	3	4
反応器 H_2pp (psia)	2.0	3.3	9.4	14.6
メタノール供給材料 (g/分)	14.9	15.0	15.0	15.0
反応器組成				
ヨウ化メチル, 重量%	10.6	11.0	10.8	10.9
酢酸メチル, 重量%	2.6	2.5	2.5	2.5
水, 重量%	4.0	4.0	4.1	4.3
Rh, ppm	631	652	657	651
LiI, 重量%	6.6	8.2	8.4	8.7
反応温度, °C	195.2	194.0	191.8	192.3
カラム残留不純物				
プロピオン酸, ppm	140	197	363	500
クロトンアルデヒド, ppm	1	4	6	8
2-エチル-クロトンアルデヒド, ppm	1	3	6	8
酢酸ブチル, ppm	3	6	13	16

表IIにみられるように、反応器内の水素分圧が低いほどカラム残留物不純物特性が改良される。

【0045】

以上の実施例はクロトンアルデヒドなどの減少を証明するが、ロジウム触媒カルボニル化システムにおいて他の不純物および副生物として酢酸ブチル、ヨウ化ブチル、酢酸エチル、ヨウ化エチル、ヨウ化ヘキシルおよび高沸点不純物が含まれることは当業者に自明であろう。本発明はこれらの不純物の生成も最小限に押さえられると思われる。

【0046】

本発明を詳細に記載したが、具体的態様について本発明の精神および範囲に含まれる種々の修正が当業者に自明であろう。本発明は特許請求の範囲に記載される。

【手続補正書】 特許協力条約第 34 条補正の翻訳文提出書

【提出日】 平成 13 年 8 月 16 日 (2001. 8. 16)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 特許請求の範囲

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 触媒として有効な量のロジウムを含有する反応媒質を収容するカルボニル化反応器内でメタノールと一酸化炭素供給材料を反応させることによる酢酸の製造方法であって、不純物を少なくするために

反応の進行に際し、反応媒質中に少なくとも約 0.1 重量%の有限濃度から 14 重量%未満までの水を、(a) 触媒安定剤および補助促進剤として有効な約 2～約 20 重量%のヨウ化物イオン濃度を維持しうる量の、反応温度で反応媒質に可溶性の塩；(b) 約 1～20 重量%のヨウ化メチル；(c) 約 0.5～30 重量%の酢酸メチル；(d) 全反応圧 15～40 気圧を含む反応条件で約 0.1～4 p s i a の分圧であり、カルボニル化反応器に供給する一酸化炭素中の水素濃度が約 0.001～約 0.3 モル%である水素；(e) 反応混合物中の金属ロジウムの重量基準で少なくとも 500 重量 p p m の濃度のロジウム；ならびに (f) 酢酸；と共に維持することにより触媒安定性およびシステム生産性を維持することにより改良された方法。

【請求項 2】 水素を約 1～4 p s i a の分圧に維持する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】 水素を約 1.5～3.5 p s i a の分圧に維持する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】 反応媒質のガス成分を換気またはパージすることにより水素分圧を維持する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】 カルボニル化反応器に供給する一酸化炭素中の水素濃度が約 0.005～約 0.0250 モル%である、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 6】 反応媒質中のロジウム濃度をロジウム約 500～5000 重量 ppm に維持する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】 反応媒質中のロジウム濃度をロジウム約 600～約 2000 重量 ppm に維持する、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】 反応媒質中のロジウム濃度を約 750～約 1500 重量 ppm に維持する、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 9】 塩が、第四級アンモニウム塩、ホスホニウム、ならびに I A 族および I I A 族の金属の塩よりなる群から選択される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】 塩がヨウ化リチウムまたは酢酸リチウムを含む、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】 塩が、第四級ヨウ化アンモニウムもしくは第四級酢酸アンモニウム塩、またはヨウ化ホスホニウムもしくは酢酸ホスホニウム塩を含む、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】 塩がヨウ化ナトリウムまたは酢酸ナトリウム塩を含む、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 13】 塩がヨウ化カリウムまたは酢酸カリウム塩を含む、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 14】 反応器中の水の濃度を約 1～約 10 重量％に維持する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 15】 水素の分圧を約 1～約 4 p s i a に維持する、請求項 14 に記載の方法。

【請求項 16】 水素の分圧を約 1.5～3.5 p s i a に維持する、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 17】 触媒として有効な量のロジウムを含有する反応媒質を収容するカルボニル化反応器内でメタノールと一酸化炭素を反応させることによる酢酸の製造方法であって、

反応の進行に際し、反応媒質中に約 1～約 10 重量％の水を、（a）触媒安定剤および補助促進剤として有効な約 2～約 20 重量％のヨウ化物イオン濃度を維持しうる量の、反応温度で反応媒質に可溶性の塩；（c）約 0.5～30 重量％

の酢酸メチル；（d）全反応圧15～40気圧を含む反応条件で約0.1～4 p s i a の分圧であり、カルボニル化反応器に供給する一酸化炭素中の水素濃度が約0.001～約0.3モル％である水素；（e）反応混合物中の金属ロジウムの重量基準で少なくとも約500重量p p mの濃度のロジウム；ならびに（f）酢酸；と共に維持することにより触媒安定性およびシステム生産性を維持することにより改良された方法。

【請求項18】 ロジウム濃度を金属ロジウムの重量基準で約750～1500 p p mに維持する、請求項19に記載の方法。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Appl. No.
PCT/US 00/21562

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07C51/12 C07C53/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 728 727 A (BP CHEM INT LTD) 28 August 1996 (1996-08-28) the whole document, particularly the paragraph bridging pages 3 and 4	1-5, 8-21
Y	US 4 994 608 A (TORRENCE G PAULL ET AL) 19 February 1991 (1991-02-19) cited in the application column 6, line 3 -column 11, line 45 example 1 tables 1-5	1-5, 8-21

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

S document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 November 2000

Date of mailing of the international search report

24/11/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5018 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Delanghe, P

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

page 1 of 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/US 00/21562

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	GB 2 334 955 A (BP CHEM INT LTD) 8 September 1999 (1999-09-08) abstract page 1, line 10-15 page 3, line 28 -page 4, line 26 page 5, line 5 -page 9, line 31 table 2 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/US 00/21562

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0728727 A	28-08-1996	BR 9503691 A	16-09-1997
		CA 2154029 A	22-08-1996
		CN 1129690 A	28-08-1996
		DE 69508733 D	06-05-1999
		DE 69508733 T	29-07-1999
		FI 954030 A	22-08-1996
		JP 8245492 A	24-09-1996
		NO 952782 A	22-08-1996
		NZ 272615 A	26-11-1996
		SG 34998 A	01-02-1997
		US 5939585 A	17-08-1999
US 4994608 A	19-02-1991	AT 60046 T	15-02-1991
		CA 1299195 A	21-04-1992
		DE 3767383 D	21-02-1991
		EP 0250189 A	23-12-1987
		GR 3001331 T	31-08-1992
		HK 46592 A	03-07-1992
		JP 2110224 C	21-11-1996
		JP 8005839 B	24-01-1996
		JP 62298549 A	25-12-1987
		MX 170474 B	25-08-1993
		SG 40992 G	12-06-1992
GB 2334955 A	08-09-1999	NONE	

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), AU, BR, CA, CN, CZ, ID, IN, JP, KR, MX, NO, NZ, PL, RU, SG, TR, TT, UA, YU, ZA

(72)発明者 アグラワル, プラモド
アメリカ合衆国テキサス州77414, ベイ・
シティ, ティンバーレイン・ドライブ 14

(72)発明者 トーレンス, ジー・ポール
アメリカ合衆国テキサス州78404, コーパ
ス・クリスティ, モーニングサイド 301

(72)発明者 ワーナー, アール・ジェイ
アメリカ合衆国テキサス州78413, コーパ
ス・クリスティ, プールジェット・ドライ
ブ 7402

Fターム(参考) 4H006 AA02 AC46 BA03 BA24 BA28
BA29 BA37 BA49 BA50 BB17
BC10 BC11 BC34 BC36 BE20
BE40 BS10
4H039 CA65 CF30